

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-216389

(43)Date of publication of application : 15.08.1995

(51)Int.Cl. C11D 3/37
B01D 21/01
B01D 21/01
C11D 3/12
C11D 3/386
D06L 1/20

(21)Application number : 06-329868 (71)Applicant : ESUPCO KK

(22)Date of filing : 05.12.1994 (72)Inventor : OMORI MAMORU
KOBAYASHI REIKO
KOBAYASHI NOBUO
HAYASHI YOSHIYUKI

(30)Priority

Priority number : 05343778 Priority date : 07.12.1993 Priority country : JP

(54) DETERGENT COMPOSITION AND CLEANING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a detergent compsn. which prevents a washed article from being stained again by fine inorg. particles occurring during rinsing and which enables the removal of stains due to a polymerized oil attached to detergent the article by adding a minute amt. of an ultrahigh-mol.-wt. compd. to a detergent compsn.

CONSTITUTION: This detergent compsn. is prepd. by compounding a water-sol. detergent with an aq. amphoteric, cationic, anionic, or nonionic coagulating soln. contg. at least one substance selected from the group consisting of xanthan gum, a hyaluronic acid salt, and a polymer or a copolymer or their deriv. having an average mol.wt. of 1,000,000 or higher and obtd. by polymerizing a monomer component contg. at least one monomer selected from the group consisting of (meth)acrylic acid, maleic acid, fumaric acid, (meth)acrylamide, vinylpyrrolidone, and their derivs. When the polymer or the copolymer or their deriv. is used, it is compounded in an amt. of 1-500ppm based on the solids of the compsn.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-216389

(43)公開日 平成7年(1995)8月15日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 1 D 3/37				
B 0 1 D 21/01	1 0 7 Z	8616-4D		
	1 1 1	8616-4D		
C 1 1 D 3/12				
3/386				

審査請求 未請求 請求項の数8 F D (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平6-329868	(71)出願人	000102566 エスボ株式会社 千葉県千葉市花見川区武石町1丁目280番地2
(22)出願日	平成6年(1994)12月5日	(72)発明者	大森 守 東京都杉並区梅里2丁目20番3号
(31)優先権主張番号	特願平5-343778	(72)発明者	小林 禮子 千葉県千葉市花見川区武石町1丁目280番2号
(32)優先日	平5(1993)12月7日	(72)発明者	小林 暢生 東京都中野区鷺宮2-18-13-103
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(72)発明者	林 良之 滋賀県大津市若葉台13-12

(54)【発明の名称】 洗浄剤組成物及び洗浄方法

(57)【要約】

【目的】 繊維類など被洗物の水洗浄後のすすぎ時に発生する、主としてすすや土埃などの無機性の微粒子の汚れによる被洗物への再汚染を防止することと、通常の洗浄方法では除去が困難な重合油脂類の被洗物への結合による汚れを除去することである。

【構成】 有機性及び／又は無機性洗剤と、アクリルアミドやその他の単量体との（共）重合体や誘導体で、水溶性、凝集性、分子量が1,000,000以上の超高分子化合物で、イオン性がアニオン、カチオン、両性、あるいは非イオンかこれらの混合物とを必須成分とする洗浄剤組成物を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性の洗浄剤(A)と、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、ビニールピロリドン及びこれらの誘導体からなる群から選ばれる1種以上を必須の単量体成分として重合して得られる、平均分子量が1,000,000以上の重合体及び／又は共重合体及び／又はこれらの誘導体(a)、キサンタンガム(b)、ヒアルロン酸塩(c)のいずれか1種又は2種以上を含有する、両性、カチオン性、アニオン性、非イオン性のいずれかの帯電性を有する凝集性水溶液(B)とを、使用時に必須成分として含んでなる洗浄剤組成物。

【請求項2】 重合体及び／又は共重合体及び／又はこれらの誘導体の配合量が、洗浄液の固型分として、洗浄液重量の1～500ppmの範囲であることを特徴とする請求項1記載の洗浄剤組成物。

【請求項3】 重合体及び／又は共重合体及び／又はこれらの誘導体の水溶液を、無水硫酸ナトリウム、ゼオライト及びアバタルジャイトからなる群から選ばれる1種以上の無機の担体に吸着させて、混和・乾燥することを特徴とする請求項1又は2記載の洗浄剤組成物。

【請求項4】 (A)水溶性の洗浄剤として、(d)珪酸ナトリウム類、重炭酸ナトリウム及び炭酸ナトリウムからなる群から選ばれる1種以上と、(e)アセチレンアルコール及び／又はこれらの誘導体、パーフルオロカーボン系界面活性剤、アニオン界面活性剤、石けん、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤及び酵素からなる群から選ばれる1種以上とを併用することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載の洗浄剤組成物。

【請求項5】 キサンタンガムとして、さらにたんぱく分解酵素、脂肪分解酵素、多糖類分解酵素からなる群から選ばれる1種以上を併用することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載の洗浄剤組成物。

【請求項6】 請求項1記載の洗浄剤組成物に、次亜塩素酸塩又は無機過酸化水素系の漂白剤、ゼオライト、蛍光増白剤、しゅう酸又はそのアルカリ塩、及び／又は4酢化エチレンのアルカリ塩、無水硫酸ナトリウム、水溶性有機溶剤からなる群から選ばれる1種類以上を添加して洗浄することを特徴とする洗浄方法。

【請求項7】 請求項1記載の洗浄剤組成物を、固体、水溶液、スラリー状で水に添加し、浸漬、加熱、機械的振動、有槽ドラム中での回転、攪拌、たたき、揉み、ブラッシング、超音波振動からなる物理的方法の群から選ばれる2種以上の組み合わせにより被洗浄物を洗浄し、排液、すすぎなどを経て仕上げることを特徴とする洗浄方法。

【請求項8】 被洗浄物を、予め請求項1記載の重合体及び／又は共重合体及び／又はこれらの誘導体の水溶液で浸漬・乾燥処理することを特徴とする請求項7記載の洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明の洗浄剤組成物と洗浄方法は、(a)家庭洗濯、商業クリーニング、リネンサプライ業の織物類の洗濯、及び染色仕上業での織物の精練工程、(b)空気や、排水の浄化のための濾過布や、無機性の濾過材料、(c)その他材料などの、環境汚染の少ない水性洗浄に関するものである。

【0002】

10 【従来の技術】 従来の水性洗浄剤組成物や洗浄方法は、【請求項1】に記したような重合体、及び／又は共重合体、及び／又はこれらの誘導体(以下、これらを超高分子化合物と記すことがある。)は使用せず、せっけんやその他の界面活性剤(以下、両者を油脂系洗剤と記すことがある。)メタ珪酸ナトリウム、炭酸ナトリウムなどの無機洗剤に、トリポリリン酸ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのビルダー、各種の酸化性や還元性の漂白剤、酵素、各種の水溶性の有機溶剤、特にすす、砂埃、ドロじみなどに対する洗浄の場合には、カルボキシメチルセルローズのナトリウム塩やその他水溶性のセルローズ誘導体、(以下、これらをCMC-Naと記すことがある。)などの水溶性高分子化合物、鉄さびの除去にはトリポリリン酸ナトリウムや、しゅう酸ナトリウム、有機溶剤などを冷水や、温湯に加えて溶解したものを使用する方法が広く採用されてきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 この発明の洗浄剤組成物や洗浄方法は、従来の方法では技術的に困難か生産性が低かった次のような課題の解決を目的としている。

30 【0004】 (1) 洗浄後のすすぎ時に発生する汚れ物質(以下単に、汚れと記す。)の被洗物への再汚染防止。

(2) 洗浄中に強い汚染の被洗物から、他の少ない汚染の被洗物への汚れの移行防止。

(3) 油脂系洗剤を不使用、又は使用量の減量による環境汚染の低減。

(4) 排水中の泡発生の防止、あるいは減少により排水による河川や海への環境汚染の軽減と、すすぎ水の量とすすぎ回数との減少による作業時間の短縮。

40 (5) 油脂系洗剤を高濃度使用する従来の商業クリーニングや、リネンサプライ業の従来の洗浄法では困難な、総理府令による排水に関する各種規制値の中でも、特に達成が困難な微生物学的酸素要求量(以下、BODと記す。)、化学的酸素要求量(以下、CODと記す。)、ノルマルヘキサン抽出物含有量、フェノール類含有量、窒素含有量、燐含有量などを限界値内に留める技術の提供。

50 (6) 各都道府県が条例によって地域ごとに独自に制定している、更に厳しい排水基準を満たすための、大規模な排水処理設備を簡略化する技術の提供。

3

(7) 廃液中の物質の総量低減による、下水処理設備への負荷の軽減。

(8) 高硬度洗浄用水使用時の被洗浄物の障害の解決。

(9) 鉄さびや多価金属化合物の溶脱。

(10) 汚れの種類に適した処方を選択使用。

(11) 被洗浄物に付着するカビ菌、病原菌、これらの芽胞などの殺菌。

(12) 高洗浄効率による洗浄時間短縮と機械的衝撃総量の低減とによる、繊維の重量減少と、強度低下と、外観劣化との遅延。

(13) 病人や幼児用に皮膚刺激性の少ない衣類の提供。

(14) 薄色や白い被洗浄物に目立つ、排水中のすす、砂埃、ドロなどによるすすぎ工程での再汚染防止のために、従来から使用されているCMC-Na高濃度液の不使用による、すすぎの簡略化と排水の汚染物質量の低減。

(15) 漂白剤が、繊維よりも反応しやすい超高分子化合物水溶液の使用による、漂白剤の繊維への強度低下作用の緩和。

(16) 防汚のため、微量の超高分子化合物で処理した被洗浄物に付着した汚れを、その高分子化合物ごと、洗剤と無機過酸化水素よりなる洗浄液で分解・溶脱・すすぎにより洗浄の後、超高分子化合物で再び汚れ防止処理を行い、同じ洗浄を繰り返すことによる、環境に負荷が少なく高効率の洗浄システムの提案。

(17) 酸化剤や酵素で分解しにくいキサンタンガム含有の洗浄剤組成物による再汚染防止洗剤の提供。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、(1) 水溶性の洗浄剤(A)と、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、ビニールピロリドン及びこれらの誘導体からなる群から選ばれる1種以上を必須の単量体成分として重合して得られる、平均分子量が1,000,000以上の重合体及び/又は共重合体及び/又はこれらの誘導体(a)、キサンタンガム(b)、ヒアルロン酸塩(c)のいずれか1種又は2種以上を含有する、両性、カチオン性、アニオン性、非イオン性のいずれかの帯電性を有する凝集性水溶液(B)とを、使用時に必須成分として含んでなる洗浄剤組成物、(2) 重合体及び/又は共重合体及び/又はこれらの誘導体の配合量が、洗浄液の固型分として、洗浄液重量の1~500ppmの範囲であることを特徴とする(1)記載の洗浄剤組成物、(3) 重合体及び/又は共重合体及び/又はこれらの誘導体の水溶液を、無水硫酸ナトリウム、ゼオライト及びアパタルジャイトからなる群から選ばれる1種以上の無機の担体に吸着させて、混和・乾燥することを特徴とする(1)又は(2)記載の洗浄剤組成物、(4) (A) 水溶性の

4

洗浄剤として、(d) 珪酸ナトリウム類、重炭酸ナトリウム及び炭酸ナトリウムからなる群から選ばれる1種以上と、(e) アセチレンアルコール及び/又はこれらの誘導体、パーフルオロカーボン系界面活性剤、アニオン界面活性剤、石けん、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤及び酵素からなる群から選ばれる1種以上とを併用することを特徴とする(1)~(3)のいずれか記載の洗浄剤組成物、(5) キサンタンガムとして、さらにたんばく分解酵素、脂肪分解酵素、多糖類分解酵素からなる群から選ばれる1種以上を併用することを特徴とする(1)~(4)のいずれか記載の洗浄剤組成物、(6)

(1) 記載の洗浄剤組成物に、次亜塩素酸塩又は無機過酸化水素系の漂白剤、ゼオライト、蛍光増白剤、しゅう酸又はそのアルカリ塩、及び/又は4酢化エチレンのアルカリ塩、無水硫酸ナトリウム、水溶性有機溶剤からなる群から選ばれる1種類以上を添加して洗浄することを特徴とする洗浄方法、(7) (1) 記載の洗浄剤組成物を、固体、水溶液、スラリー状で水に添加し、浸漬、加熱、機械的振動、有槽ドラム中での回転、撈拌、たたき、揉み、ブラッシング、超音波振動からなる物理的方法の群から選ばれる2種以上の組み合わせにより被洗浄物を洗浄し、排液、すすぎなどを経て仕上げることを特徴とする洗浄方法、(8) 被洗浄物を、予め(1)記載の重合体及び/又は共重合体及び/又はこれらの誘導体の水溶液で浸漬・乾燥処理することを特徴とする(7)記載の洗浄方法を提供する。

【作用】

(1) 本発明の洗浄剤が対象とする汚れ物質の種類と本発明の洗浄法の概要

30 本発明の主な被洗浄物は衣類など繊維であり、洗浄する汚れは、(a) 人体が出す、汗、血、皮脂、膿、鼻汁、尿、便、塩化ナトリウム、アンモニア、尿素、乳酸、アミノ酸、脂肪質、スクアレン、コレステロールエステル、炭化水素、高級アルコールなどの物質、(b) 生活環境で付着する、すす、ほこり、ドロ、土埃、たばこの灰やヤニなどがあるが、すすには、ばい煙、排気ガス中の未燃焼の有機物、ほこりには、繊維くず、酸化鉄、酸化珪素や炭酸カルシウム、石膏、金属粉、セメント粉などの微粒子、(c) またシミには、飲食物、化粧品、ペンキ、インキ、機械油、ドロ、粘土、すす、かび、細菌などの物質があり、(d) 衣類を処理した澱粉や合成樹脂系の糊剤、柔軟剤などで、すでに汚れを付着・吸収しているものなど多様であり、これらはその溶解性から、(A) 水溶性物質、(B) 油溶性物質、及び(C) 不溶性物質に分類でき、またその帯電性から、陽帯電性、陰帯電性、両性帯電性、非帯電性のものに分類できる。

【0007】(2) 汚れの付着機構の種類とそれぞれに対する本発明の洗浄方法

(a) 機械的付着： 大きい粒子の汚れは、簡単に水性洗浄や機械的衝撃で脱落する。

【0008】(b) 分子間の吸引力による吸着： すすのように、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下の汚れの場合には、洗浄液に本発明の超高分子化合物を加えて吸収・除去する。

【0009】(c) 油脂膜や酸化重合した油脂膜による付着： 未重合の油脂系汚れは、通常の洗剤で容易に乳化・脱落する。固体汚れが油膜上に付着しても、同様に除去できる。しかし一旦酸化重合油脂膜ができると、高濃度のアルカリ、強い酸化剤、浸透剤、キレート剤などを使用する必要があるが、原理的にみても容易に除去できない。そこで、従来は濃度が $1\% \sim 2\%$ 程度の澱粉や合成樹脂の糊液により処理し、糊皮膜を作っておいて、直接繊維上に酸化重合油脂膜ができないようにしておき、後の洗浄を容易にする方法をとってきたが、酸化剤や酵素でこの糊剤を完全に分解・除去することと、この排水の環境汚染防止処理が容易ではなかった。本発明の場合も原理的には同じであるが、糊剤に、平均分子量が $10,000,000$ 以上の形成皮膜が非常に強靱な超高分子化合物を使用すると、濃度が 0.05% 以下、たとえば 0.005% (50ppm) あるいはこれ以下の低濃度でも、上記濃度の澱粉糊以上の繊維への重合油脂膜形成防止効果を示し、かつこの皮膜は無機過酸化水溶液で、容易に分解・除去でき、汚れと共に簡単に洗浄できる。

【0010】(d) 静電吸引力による付着： 被洗物と汚れが互いに逆荷電の場合に、吸引されて汚染がおこる。また、汚れに帯電性がなくても、被洗物は、乾いた状態で摩擦されると、帯電が起こり、汚れが誘電・吸引されて付着・吸着する。本発明の洗浄方法は、このような汚れには、すぐれた洗浄効果を発揮する。

【0011】(e) 洗浄水中の繊維と汚れの帯電性の*

低BOD・COD洗浄剤の組成の例

メタ珪酸ナトリウム・5水塩 :
2, 4, 7, 9, -テトラメチル-
5-デシン4, 7-ジオールのエチ
レンオキシサイド4, 5モル付加物

無水硫酸ナトリウム (担体) :

この混合物の計算値 :

この混合物の 1% 水溶液の計算値 :

この混合物の 0.2% 水溶液の計算値 :

【0015】これと類似構造で同様に有効な無発泡性の高性能の浸透剤の例は、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オール、3, 6, -ジメチル-4-オクチン-3, 6-オール、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン2, 5-ジオールや、これらのエチレンオキシサイド付加物などである。これらは水に対する溶解度が低いので、洗浄液に炭素数3以下のアルコールを加えると溶解度が向上する。これらは、過炭

化 合 物 名

* 差による汚染： 繊維類と通常の汚れは、洗浄水中で一般に陰性に帯電し、スス、砂埃、金属酸化物、無機物の微粒子などは、陽性の帯電を示すものが多く、水中で静電吸引力で汚染が起こる。また多価金属化合物や、その塩類はイオン化して多価カチオンを作り、アニオン性汚れを固定し易い。またイオン性の強い柔軟剤などで処理されている衣類は、逆のイオンの汚れを強く吸着することがあるが、本発明の洗浄法で汚れを除去できる場合は多い。

10 【0012】(3) 本発明で使用する洗浄剤

本発明では、BODやCODが $20,000,000\text{mg}$
 $0(\text{Mn})/\text{kg}$ 前後の油脂系洗剤も有効に使用できるが、これらの値が0のオルソ珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、1号、2号、3号などの各種の珪酸ナトリウム類、炭酸ナトリウムなどの無機塩洗剤としても、本発明の超高分子化合物との併用で油脂系洗剤以上の洗浄効果が得られる場合が多い。

【0013】(4) 本発明で無機塩洗剤に補助的に界面活性剤を添加する場合の例

20 その一つの方法は、これら無機塩洗剤に対して、補助洗浄剤として、いずれも特異な高浸透で、かつ無発泡性や低気泡性の、アセチレンアルコール、及び/又はアセチレングリコールの誘導体、及び/又はパーフルオロカーボン系の誘導体を極めて少量併用すると、次の例のように、極めて洗浄効率がよく無発泡性で、排水処理設備への負荷が極めて少ない洗浄処方が得られる。必要により、アニオン界面活性剤、石けん、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤、酵素の1種以上を、通常の場合より少量添加することができる。

30 【0014】

	BOD値 mg $0(\text{Mn})/\text{kg}$	COD値 mg $0(\text{Mn})/\text{kg}$	配合量 (%)
メタ珪酸ナトリウム・5水塩	0	0	85
2, 4, 7, 9, -テトラメチル- 5-デシン4, 7-ジオールのエチ レンオキシサイド4, 5モル付加物	10,000	600,000	5
無水硫酸ナトリウム (担体)	0	0	10
この混合物の計算値	500	30,000	-
この混合物の 1% 水溶液の計算値	5	300	-
この混合物の 0.2% 水溶液の計算値	1	60	-

酸アルカリ金属塩との併用は問題ないが、過塩素酸塩や過硫酸塩との併用には適していない。

【0016】次亜塩素酸塩や無機過酸化物を添加する洗浄液には、パーフルオロカーボン系の界面活性剤を、同様に少量併用すると 500 倍程度の希釈水溶液でも、すぐれた浸透効果が得られる。その具体的な配合例を挙げる。

洗浄液配合量

7	メタ珪酸ナトリウム	8	: 20 g/kg
	過炭酸ナトリウム		: 2 g/kg
	超高分子化合物 (目的に応じて品種を選定)		: 30 ppm
	更にパーフルオロアルキルの10モルのエチレンオキシド: 0.05 g/kg		

付加物のイソプロピルアルコールの10%液を別個に加える。この処方の弗素含有量は5 ppmとなり、多くの都道府県の条例が規定する排水基準に合致する。

【0017】(4) 本発明で使用する水溶性の超高分子化合物

本発明で使用する超高分子化合物は、いずれも、一般に高分子凝集剤として知られ、分子量が1,000,000以上、好ましくは5,000,000以上、更に好ましくは、15,000,000程度のもので、一般に各種汚泥の凝集沈殿や水の清澄促進剤として使用されている。これらは、その水溶液の荷電により下記の4種類に分類されるが、以下具体例を挙げる。

【0018】(メタ)アクリルアミドの重合体及び/又は(メタ)アクリルアミドとビニルピロリドンとの共重合体と、少量のアクリル酸エステルなど非イオン性の他の単量体との共重合体なども、非イオン性の重合体が共

【0019】(メタ)アクリルアミドと、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、ビニルスルホン酸など重合性か共重合性の酸との1種以上とを共重合したものか、上記のポリ(メタ)アクリルアミドのような非イオン性の重合体を、酸やアルカリで加水分解したもの、及びこれらのアルカリ金属塩や、その他水溶性の塩類は、いずれもアニオン性の共重合体の例である。

【0020】(メタ)アクリルアミドと、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、2-ヒドロキシ・3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドなどや、その他のカチオン性の単量体とを共重合したものは、いずれもカチオン性の共重合体の例である。

【0021】また、ポリ(メタ)アクリルアミドの水溶液に、当モル以下のホルムアルデヒドと、同じモル数の、炭素数12以下の、例えばジメチルアミンのような2級アミンや、例えば2-アミノ・2-メチル・1-プロパノールのようなアルカノールアミンとを反応(以下、マンニッヒ反応と記す。)させたものは、いずれも同様にカチオン性重合体や共重合体の例である。

【0022】上記のアニオン性の共重合体に、さらにマンニッヒ反応により、同一分子中にカチオン基を導入したものは、酸性の汚れに対しては、塩基として作用し、塩基性の汚れに対しては酸基として作用する特徴のある両性の共重合体の例である。

【0023】また(メタ)アクリルアミドと、上記のよ

うなアニオン性の単量体と、カチオン性の単量体とを三元共重合すると、同様に両性の共重合体を得られる。

【0024】またニワトリのトサカの加水分解や、微生物を用いた培養で製造されるヒアルロン酸塩、特にナトリウム塩は、通常平均分子量が3,000,000程度のアニオン性重合体で、人体の傷の修復性があるので、皮膚の弱い人や、アレルギー性の人に適した洗浄剤組成物が提供できる。

【0025】同様に微生物を用いた培養で製造されるキサンタンガムは、平均分子量が2,000,000あるいは40,000,000とも云われているアニオン性重合体で、耐酵素分解性が優れているので、酵素配合型洗浄剤組成物に適している。

【0026】(5) 本発明で使用する超高分子化合物の洗浄作用と再汚染防止作用

公知の洗浄剤と併用すると、特異な洗浄効果を発揮する本発明の超高分子化合物は、粉末のまま、あるいは水溶液の形で、あるいは、濃厚溶液を微粒子状のゼオライトや、無水硫酸ナトリウムのような吸水乾燥剤で脱水あるいはスプレイドライした粉末、ビーズ、フレーク状のような固体の形、あるいは、浸透剤を加えて、又は加えずに均一に水で膨潤させたゲルなどの形で、固体、液体スラリー状の洗浄剤と添加剤とに混合して、洗浄水に投入し、加熱・攪拌などを加えて、完全に溶解してから洗浄を開始することができる。

【0027】しかし、この超高分子化合物は、使用時の分子の形状が糸まり状のゲルで、洗浄液中の固型分が、500 ppm以上、分子量が15,000,000以上のような場合には、100 ppm以上の溶液では、被洗浄物への再汚染防止効果が得られない。洗浄液中では固型分が、1~500 ppm、好ましくは1~100 ppm、更に好ましくは3~5 ppm程度の低濃度で、重合体や共重合体が水でよく溶解し、十分に線状に溶解していることが、再汚染防止効果にとって必須条件であり、更にすぐれた洗浄効果と再汚染防止効果を得るためには、使用状態で、超高分子化合物が、次の諸点を満たしていることが望ましい。

【0028】(a) 超高分子化合物の分子量が高くなるほど、後記する汚れ物質の吸着能力が向上するので、使用状態で数平均分子量が最低1,000,000、好ましくは10,000,000以上、最も好ましくは、15,000,000程度を維持していること。このためには、できるだけ高分子量品を使用し、解重合を避けるために、溶解のために300 r. p. m. 以上の高速回転による水溶液へのシェアーや、超音波振動による衝撃を与えることは禁物である。

【0029】(b) 同じ単量体組成の場合には、高分子量のものほど、吸水による急激な粘度上昇が起こるため、ブロックを作らないような溶解装置が必要である。本発明の目的に適した超高分子化合物の迅速な溶解装置は、内部に棧があり垂直方向に回転するドラムや、低速回転する攪拌機が挙げられる。

【0030】(c) これらの超高分子化合物（キサンタンガム以外）の稀薄水溶液は、微生物により解重合されるので、水溶液で使用する場合は、エチルアルコールや、その他の抗菌剤を加えることが望ましい。

【0031】上記の帯電性の異なる4種類の超高分子化合物の稀薄水溶液を混合使用する場合には、配合に際して下記の制約がある。使用時に混合できる組み合わせは、(a) 単独で使用する場合は4種類、(b) 2種類を混合する場合の4種類からは、カチオン性のものと*

洗浄に關与する物質例	水性洗浄液中での帯電	各高分子化合物を添加した場合の物質への作用
種々の繊維	陰性帯電	物理的吸着
	強弱あり	で再汚染を防止
衣類の通常の汚れ	陰性帯電物が主体	同上
金属酸化物スス・砂埃	陽性帯電	同上
セラミックの濾過剤	同上	同上
多価金属化合物とその塩	陽イオン化するか沈殿	同上

【0034】種々の衣類が同時に洗浄される家庭洗濯や小規模の商業クリーニングでは、洗浄液中で、最も凝固しにくいアニオン型、非イオン型の使用が便利であるが、両性型もアルカリ側で比較的安定で、化学吸着作用が付与されているため再汚染防止効果も大きいので同様に使用できる。汚れが特定されているリネンサブライユ※

種々の繊維製品の被洗浄物に対して適した超高分子化合物のイオン性の例

- 洗浄する被洗浄物の例（汚れ物質） 適した超高分子化合物のイオン性
- a) 黒ずんだポリエステル繊維のレー : アニオン型、両性型
スカーテン（すす、土埃） （汚染物質が主としてカチオン性）
- b) 汚れたポリエステル・綿混紡ワイ : 両性型、アニオン型
シャツ（人体分泌物、すすなど） （汚染物質がカチオン性とアニオン性）
- c) 太番手の綿の軍手 : アニオン型、両性型
（ドロ、すす、鉄錆） （汚染物質が主としてカチオン性）
- d) 調理場のセラミック製オイルミス : カチオン型、両性型、非イオン型
ト吸収フィルター（重合油脂） （フィルターが水中でカチオン性）
- e) 蛋白繊維 : カチオン型、非イオン型
- f) 自動車や窓ガラス : アニオン型、両性型

【0036】イオン性、単量体組成、他の洗浄条件が同じ場合には、分子量が高い程、また水溶液の濃度が下がる程、超高分子化合物は被洗浄物に対してより強い再汚染防止効果を示す。例えば分子量が約15,000,000

*ニオン性のものとの混合を除いた3種類、(c) 3種類を組み合わせる場合の4種類から、カチオン性のものとアニオン性のものと他の1種類を組み合わせる場合の2種類を除いた2種類の組み合わせが可能で、合計で9種類の混合物が使用できるが、非イオン性のもの以外は、それぞれの、カチオン性とアニオン性の強弱や、混合割合によつては、凝固する場合もあるので、使用前に試験する必要がある。

【0032】これら帯電性の異なる4種類の超高分子化合物稀薄水溶液の汚れ吸着効率は、同様に帯電する被洗浄物と汚れとの組み合わせ方により、例えば[表1]のように適合性が変わる。この場合ゼオライトなど多価金属封鎖剤を併用したものとする。

【0033】

【表1】

※や無機材料の洗浄には、アニオン型や、カチオン型がよりすぐれた効果を示す場合もある。商業クリーニングで、特に本発明の再汚染防止効果を認めた使用形態の数例を示す。

【0035】

【表2】

の超高分子化合物の場合には、洗浄水溶液中の濃度が固型分で30ppm以下の場合に効果が特にすぐれ、従来同様の目的で使用されてきたCMC-Naは、分子量が40,000程度が普通で、最大でも100,000程度

である。この標準的使用濃度とされる、0.2%溶液(2,000ppm)では、本発明の超高分子化合物は、水溶液の粘度が高過ぎて被洗物に全く浸透せず、再汚染防止効果を示さない。しかし、分子量1,000,000程度の本発明の重合体は、200ppm以下でもかなりの再汚染防止効果を示した。これは超高分子化合物の稀薄溶液が、乳化・分散した微細な汚れを強い物理的、及び/又は化学的吸収力で被洗物から剥離し、洗浄液を排水処理段階まで、汚れ物質を沈殿せず安定に包含できるためと判断した。

【0037】(6) 本発明で使用する超高分子化合物の環境と毒性問題

本発明で使用する超高分子化合物の固型分の、BODやCOD値は、いずれも2,000,000mg/kg(Mn)前後であるため、これらの洗浄液の固型分濃度が1~200ppm水溶液の場合の、これらの値は、2~200mgO/kg程度であり、さらに、排水中の残留固型分は、塩化アルミニウムや、みょうばん水溶液の微量添加により容易に沈殿させ、濾過法で除去できるので、排水処理が容易である。

【0038】この超高分子化合物に残留することもある有毒な未反応の単量体は、低級アルコールによる洗浄で容易に除去できるが、この処理済みの超高分子化合物で、米国では飲料水に添加することが許されている品番(Portable water grade)を原料に使用すれば、毒性問題を起こす可能性はない。

【0039】(7) 無機の担体の作用

これら超高分子化合物の使用量は少ないが、均一に水に溶解するには、非常に時間がかかるので、本発明の洗浄剤の全成分を、固体で洗浄液に直接投入しても、通常の洗浄時間以内に完全に溶解しないので、予め調製した超高分子化合物の、例えば0.3%水溶液1kgと、担体として無水硫酸ナトリウム10kgとをよく混合して放置すると、加熱なしでも、無水硫酸ナトリウムが水分を結晶水として取り込むので乾燥し、担体の表面に洗浄液の中で速やかに溶解する超高分子化合物の薄い膜が形成された固体が得られる。この場合、下記実験例の粉末洗浄剤を介在させると、固結が防止でき、また少量の界面活性剤を加えると、水中での溶解速度が早くなる。また無機過酸化物を含む洗浄剤の場合には、同様の作用で吸湿による分解を遅延させる効果がある。また公知のスプレイドライヤーで、本発明のこれら原料を含む水溶液を粉末化することができる。

【0040】(8) 本発明の超高分子化合物に対する無機過酸化物の作用

下記3系統の無機過酸化物類が本発明に使用されるが、被洗物と排水中の汚れの漂白や酸化脱色、繊維と重合油脂膜の結合の切断による脱落促進、及び殺菌などの目的にはいずれを使用してもよい。しかし、これらの個別の

特性に応じて、最適品を使い分けることがのぞましい。

【0041】(a) 次亜塩素酸塩類： 本発明の超高分子化合物のアミド基と有効塩素が、一部分結合して、クロルアミドを形成し平衡を保つので、オシボリのように、衛生上有効塩素を長時間保持することが必要な用途には適している。

【0042】(b) 過硫酸塩、カロ酸塩などの遊離ラジカルを形成する過酸化物類： 過硫酸ナトリウムなどの水溶液は、加熱時に汚れを吸い込んだ被洗物に付着している澱粉やポリビニルアルコールなどの糊剤、あるいは防汚処理剤として使用した本発明の超高分子化合物を、アルカリ性で加熱して、解重合・可溶化・溶脱して洗浄する実施形態には、最も適しているが、洗浄時のすすやドロなどの再汚染防止の際に、洗剤と超高分子化合物とに併用する過酸化物としては不適當である。

【0043】(c) 過炭酸アルカリ金属塩、過酸化水素、過硼酸アルカリ金属塩など： 過炭酸ナトリウムは、超高分子化合物をほとんど解重合しないので、再汚染防止だけを目的とする洗浄に最も適している。過酸化水素とアルカリ金属塩の混合物も同じ目的に使用できる。珪酸ナトリウム類と併用すると短時間で分解するので、すすぎが不完全であっても、余り強度低下を起こさない。過硼酸ナトリウムも、過炭酸ナトリウムとほぼ同効であるが、低毒性の点で後者がすぐれている。

【0044】(9) その他少量添加する添加剤の作用

(a) ゼオライト： 粒系5μm以下の微粒子で、陽イオン交換能力が5.5~7.0m当量/gものを、洗浄用水に微量でも含まれる可能性のある、鉄、アルミニウム、カルシウムなど多価金属のイオンの封鎖剤として、洗剤に少量混合して、超高分子化合物水溶液の凝固事故や、性能低下防止のために用いる。

(b) 蛍光増白剤： 白い被洗物の場合、その材質や耐塩素性、耐アルカリ性などから適合しているものを、洗浄液に添加する場合がある。

(c) しゅう酸、しゅう酸のアルカリ塩、4酢化エチレンのアルカリ塩： 鉄錆や除去しにくい汚れの原因となる多価金属化合物の除去剤として加える。

(d) 水溶性有機溶剤： 主として上記水難溶性浸透剤の洗浄液への溶解度向上のために少量使用する。例えば、イソプロピルアルコールなどが適している。

【0045】

【実施例】

実施例1

下記の方法で各原料を混合して、再汚染防止性、低発泡性、油脂系の洗浄剤に代替使用できるため環境汚染を起こしにくい、固体の洗浄剤組成物を1kg調製した。この場合、原料2.と3.を最後に混合したの時の固結性を利用すると、打錠機で、全成分が均一に混合した安定な製錠化品も得ることができた。

番号 原料として使用する物質名・形状・調製・処理方法 配合量(g)

13

14

- | | |
|---|-------|
| 1. メタ珪酸ナトリウム | : 579 |
| 2. 分子量約15,000,000のアクリルアミドとアクリル酸: | 50 |
| の重量比が90/10の共重合体の0.3%水溶液 | |
| 3. 無水硫酸ナトリウム(2.の水溶液と混合し常温で乾燥し、粗く粉砕したもの(共重合体固型分の含有量:0.15g) | : 250 |
| 3. 過炭酸ナトリウムの1.5水塩 | : 100 |
| 4. ゼオライト微粉末 | : 10 |
| 5. パーフルオロアルキル含有型活性剤とエチレンオキシドとブ: | 1 |
| ロピレンオキシドのコポリマー型活性剤との等量混合物 | |
| 6. しゅう酸ナトリウム | 10 |

この洗浄剤組成物は、水に4~6g/ℓ投入して衣類の洗濯に使用すると、従来の油脂系の洗浄剤に匹敵する洗浄効果が得られる。95℃程度まで昇温することにより、洗浄効果を更に向上することができる。

【0046】実施例2及び比較例1

乾いた新しい未晒太番手糸の綿の手袋(軍手)各5対を、畑の有機質に富む黒い粘土質の土を15倍量の水で希釈した浴比1/50のドロ水に、攪拌しながら10分間浸漬し、2分間家庭用洗濯機で遠心脱水し、60℃で1時間乾燥して汚染試料を作成した。

【0047】この5対の試料を、浴比1/50量で、3g/ℓの1号珪酸ナトリウムと、2g/ℓの過炭酸ナトリウムと、0.005g/ℓのパーフルオロアルキル含有オリゴマー型浸透剤の20%イソプロピルアルコール溶液(大日本インキ化学工業株式会社製品のメガファック F-179)よりなる洗浄液(比較例1)と、これに更に重合度約15,000,000のポリアクリルアミドの0.1%水溶液を10g/ℓ加えた洗浄液よりなる洗浄液(実施例2)とに、別個に汚染試料を浸漬し、ステンレス容器中で攪拌せず常温から約15分95℃まで昇温した後、試料を取り出し、大量の冷水でよくすすぎ、2分間遠心脱水してから、60℃で1時間乾燥した。洗浄液の汚染度の目視観察では、比較例1の液よりも実施例2の液の方がやや黒く、比較例1の方が一見よく洗浄されているように思われた。

【0048】しかし、乾燥後の観測では、実施例2の洗浄液による5対の手袋は、いずれもほぼ完全にドロが脱落し、全表面の白度は汚染前よりもかなり向上しているのに対して、比較例1の5対の手袋は、ドロがかなり脱落していることを認めたが、全表面はうす黒く、ドロの沈着による再汚染が観察された。

【0049】過マンガン酸カリウム・しゅう酸ナトリウム逆滴定法による、実施例2の洗浄液のCOD値は、18mgO/kg、比較例1洗浄液の値は8ppmであった。

【0050】実施例3及び比較例2

よく洗浄された白い綿/ポリエステル繊維の混紡比が35/65の、ワイシャツ2枚を用意し、1枚は(比較例2)の試料とし、他の1枚は、分子量が8,000,000

0で、アクリルアミドを重量比で84%と、アクリル酸8%と、アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル8%とを共重合して得た両性超高分子化合物を固型分で0.02g/ℓと、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン4,7-ジオールの4.5モルのエチレンオキシド付加物を0.05g/ℓと、イソプロピル1g/ℓとを含む水溶液に含浸し、遠心分離・乾燥後、アイロン掛けして、(実施例3)の試料とした。

【0051】60%のジアルキルスルホはくはく酸ナトリウム5gを水1ℓに溶解してから、チャンネルカーボンを5g、トマトケッチャップを30g、マヨネーズを30gとを加えて、ミキサーでよく攪拌してから、比較例2と実施例3のワイシャツをこの液に同時に投入してから5分間攪拌し、遠心脱水し、乾燥してから180℃でアイロン掛けした。比較例2と実施例3のワイシャツはいずれも、黒く汚染し、外見上の差はなかった。

【0052】メタ珪酸ナトリウムを60%、過硫酸ナトリウムを30%、実施例2で使用したメガファック F-179の固型分を0.1%、合成ゼオライトの微粉末0.9%、無水硫酸ナトリウムを9%とを混合した固体を、10g/ℓの割合で水道水に溶解し、この液に比較例2と、実施例3のワイシャツとを、浴比1/50で別個にステンレスの容器中で、65℃で20分間ゆるやかに攪拌しながら処理してから遠心脱水したところ、明らかに実施例3のワイシャツは、比較例2のワイシャツよりも白度がすぐれていたが、まだ少し黒ずんだ汚染が残留していた。

【0053】この後でそれぞれ実施例2と比較例1の方法で、これらワイシャツを別個に洗浄、すすぎ、遠心脱水、アイロンかけの後、白度を観察して下記の結果を得た。

ワイシャツ	比較例2の洗浄方法	実施例2の洗浄方法
比較例2	: 非常に黒い(洗浄効果不良)	若干黒い(洗浄効果かなりあり)
実施例2	: 僅かに黒い(洗浄効果あり)	かなり白い(洗浄効果良好)

【0054】実施例4

配合組成が、下記の無機りん型粉末洗浄剤700gを調製した。(原洗浄剤)

15

16

(重量%)

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム	15
高級アルコールエチレンオキシド付加物の硫酸エステルナトリウム	7
ヤシ油脂脂肪酸モノエタノールアミド	3
ゼオライト	12
メタケイ酸ナトリウム	10
炭酸ナトリウム	12
硫酸ナトリウム	33
せっけん	5
平均分子量6,000のポリエチレングリコール	2
蛍光染料、香料、着色料	1

【0055】次いで、無水硫酸ナトリウムを240gに対して、平均分子量3,000,000のヒアルロン酸ナトリウムの0.15%溶液を60%低速で混合・攪拌し、湿った粉末状になったところで、上記粉末洗浄剤を50g採取し混合して固結性のない粉末とし、全体を更に混合して合計1Kgの原洗浄剤よりも20%低有機性洗浄剤を得た。この洗浄剤は、通常原洗浄剤水溶液の接触で、皮膚が痒くなったり、手の肌あれを起こす3人のヒトが、このような皮膚障害を起こさないことが確認され、洗浄のすすぎ時の再汚染性の低下により、洗浄効果もかえって優れている結果を示した。

実施例5

実施例4の粉末洗浄剤で、ヒアルロン酸ナトリウムの代わりにキサントガム(米国メルク社製品 KE L T R O L R D)1%液を使用し、洗浄剤がカプセル化したプロテアーゼ(商品名 A L C A L A S E)1%を更に含有したものである以外は同一組成の粉末洗浄剤を、洗濯水中に5g/l、過炭酸ナトリウムを3g/l、液温55℃、pH10.0を使用し、生ゴム焼却場の作業員の作業服の重量に対し25倍量の洗濯水を使用して、縦方向に回転するワッシャーで洗濯した場合の被洗浄物からのススの除去率は極めて良好で、消臭効果も良好であった。

【発明の効果】本発明は、以上説明したように構成されているので、下記のような効果を発揮する。

(1) 従来の繊維製品用や、有機・無機材料の濾過材用などの洗剤は、洗剤がメタ珪酸ナトリウムや炭酸ナトリウムのような塩基性の無機塩の場合には、油脂質のようにけん化により可溶化されたり、中和される酸類、複分解される強酸・弱塩基の塩のような汚れに対してはすぐれた洗浄効果が得られた。ところが、汚れが、すす、砂埃、無機質の粉塵などの場合は、被洗浄物の膨潤で、一旦脱落した汚れが、洗剤に界面活性がないために、すすぎの段階で被洗浄物への再汚染が起き、これら無機系洗剤は、界面活性のある油脂系洗剤に劣るものとされてきた。しかし、本発明の骨子である、極めて少量の超高分子化合物の水溶液の凝集力を活用して、この無機系洗浄剤の欠点が克服できた。

(2) せっけんや、他の油脂系洗剤を使用する場合

も、この再汚染を防止するためには、洗浄後のすすぎ段階で、すすなどの微粒子の汚れがよい分散状態を保てるよう、高濃度の使用が必要であったが、本発明により、この濃度を下げても、洗浄効果を逆に向上させることも可能となった。これにより、洗浄排水の環境汚染の程度を著しく低減することも可能となった。

(3) 従来から、このような再汚染問題を解決するために、洗剤に分子量が最高限度100,000、普通は40,000程度のCMC-Naを併用する方法が実施されたが、この最低必要濃度が高いため、すすぎの用水量が多く、かつ排水の環境汚染が大きな欠点であった。本発明で使用する超高分子化合物は、必要濃度が極めて低く、環境での分解性や、沈殿による分別が容易であるため、この欠点が解決した。

(4) 汚れ物質のなかで、加熱や経時的酸化により被洗物に重合油脂が直接に結合したものは、非常に除去が困難である。従来は澱粉や合成樹脂系の糊剤によって、被洗物を処理して、汚れを落ち易くする工夫がなされてきたが、この使用濃度が高く、しかも酵素系や過酸化物質による糊抜きを完全に行わないと汚れを完全に除去できず、この糊抜きによる排水もBODやCODが高く環境汚染問題を起こすことが避けられなかった。本発明では、超高重合度化合物の特異な分子量の高さによる、その皮膜の強靱さ、高度の凝集力を利用して、使用濃度を著しく下げても、重合油脂が被洗物に直接結合するのを防止できた。

(5) 本発明の超高重合度化合物の使用濃度が低いので、澱粉やポリビニールアルコールとは異なり、洗浄時に、若干加熱して過硫酸ナトリウムの低濃度の水溶液で処理すると、超高重合度化合物は速やかに分解して、被洗物から汚れごと溶脱する。そして、超高重合度化合物を含む水ですすいで仕上げると、次の洗浄が容易となり、かつすぐれた洗浄効果が得られる。またこの処理による排水の環境汚染も少なくなった。

(6) 本発明の洗浄剤組成物や洗浄方法は、従来法よりも、低濃度とすすぎの容易さから、被洗浄物に対する物理的・化学的障害作用が少ないので、被洗物の可使サイクルを著しく延長できるようになった。

(7) 本発明の洗浄剤組成物は、全原料を混合した固

17

体化ができるので、従来の洗浄剤組成物と比較して、使用上何らの不都合もない。また必要により、固体組成物

18

と液状組成物、あるいは全量液状組成物として作業性を上げることできる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

D 0 6 L 1/20

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所